ORGANIC SEMICONDUCTOR ELEMENT, ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND ORGANIC SOLAR CELL

Patent number:

JP2003264085

Publication date:

2003-09-19

Inventor:

TSUTSUI TETSUO; YAMAZAKI HIROKO; SEO

TETSUSHI

Applicant:

SEMICONDUCTOR ENERGY LAB

Classification:

- international:

H01L31/04; H01L51/00; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; H05B33/26; H01L31/04; H01L51/00; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; H05B33/26; (IPC1-7): H05B33/14; H01L31/04; H01L51/00;

H05B33/12; H05B33/22; H05B33/26

- european:

Application number: JP20020352488 20021204

Priority number(s): JP20020352488 20021204; JP20010370980 20011205

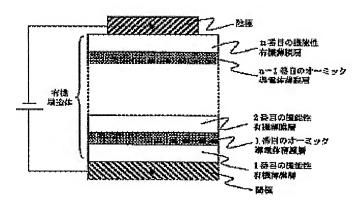
Report a data error here

Abstract of JP2003264085

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic semiconductor element higher in reliability and also high in yield without need of using a conventional ultrathin film by introducing a novel concept into the structure of a conventional organic semiconductor element, and to improve the efficiency of a photoelectronic device using an organic semiconductor in particular.

SOLUTION: An organic structure obtained by alternately laminating organic thin film layers (functional organic thin film layers) that develop various functions by passing SCLC through them and thin conductor film layers (omic thin conductor film layers) that develop dark conductivity by a technique such as doping of an acceptor or donner is provided between a positive electrode and a negative electrode.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Family list 10 family members for: JP2003264085 Derived from 9 applications.

1 Organic semiconductor element Publication info: CN1433096 A - 2003-07-30

2 Organic semiconductor element Publication info: CN1738502 A - 2006-02-22

3 Organic semicondutor element Publication info: EP1318553 A2 - 2003-06-11 EP1318553 A3 - 2006-03-29

4 ORGANIC SEMICONDUCTOR ELEMENT, ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND ORGANIC SOLAR CELL Publication info: JP2003264085 A - 2003-09-19

5 ORGANIC SOLAR BATTERY
Publication info: JP2005123208 A - 2005-05-12

6 ORGANIC SEMICONDUCTOR ELEMENT Publication info: SG113443 A1 - 2005-08-29

7 Organic semiconductor element Publication info: US2003127967 A1 - 2003-07-10

8 Organic semiconductor element Publication info: US2005156197 A1 - 2005-07-21

9 Organic semiconductor element Publication info: US2006091797 A1 - 2006-05-04

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-264085

(P2003-264085A) (43)公開日 平成15年9月19日(2003.9.19)

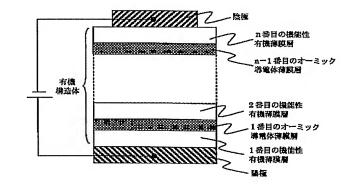
(51) Int. C1. 7	識別記号	FI			テーマコート・	(参考)
H05B 33/14		H05B 33/14		A 3K0	07	
H01L 31/04		33/12		C 5F051		
51/00		33/22		В		
H05B 33/12				D		
33/22		33/26		Α		
	審査請	青求 有 請求 ³	項の数47 OL	(全19頁)	最終頁	に続く
(21)出願番号	特願2002-352488(P2002-352488)	(71)出願人	000153878			
			株式会社半導体	エネルギーの	开究所	
(22)出願日	平成14年12月4日(2002.12.4)) 神奈川県厚木市長谷398番地				
		(72)発明者	(72)発明者 筒井 哲夫			
(31)優先権主張番号	特願2001-370980 (P2001-370980)		福岡県春日市紅葉ヶ丘東8丁目66番			
(32)優先日	平成13年12月5日(2001.12.5)	(72)発明者	山崎 寛子			
(33)優先権主張国	日本(JP)		神奈川県厚木市	長谷398番地	株式会	社半
			導体エネルギー	研究所内		
		(72)発明者	瀬尾 哲史			
			神奈川県厚木市	長谷398番地	株式会	社半
			導体エネルギー	研究所内		
					最終頁	に続く

(54) 【発明の名称】有機半導体素子、有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機太陽電池

(57)【要約】

【課題】 従来の有機半導体素子の構成に新規な概念を 導入することで、従来の超薄膜を用いることなく、より 信頼性が高い上に歩留まりも高い有機半導体素子を提供 することを課題とする。また、特に有機半導体を用いた フォトエレクトロニクスデバイスにおいては、その効率 も向上させることを課題とする。

【解決手段】 SCLCを流すことにより様々な機能を発現する有機薄膜層(機能性有機薄膜層)と、アクセプタまたはドナーをドープするなどの手法で暗導電性を発現させた導電体薄膜層(オーミック導電体薄膜層)を交互に積層した有機構造体を、陽極と陰極との間に設ける。



40

【特許請求の範囲】

【請求項1】二つの電極の間に、1番目からn番目(nは2以上の整数)までのn個の機能性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられた有機半導体素子において、k番目(kは、 $1 \le k \le (n-1)$ なる整数)の機能性有機薄膜層とk+1番目の機能性有機薄膜層との間には全て、フローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導電体薄膜層は、前記機能性有機薄膜層に対してオーム接触していることを特徴とする有機半導体素子。

1

【請求項2】二つの電極の間に、1番目からn番目(nは2以上の整数)までのn個の機能性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられた有機半導体素子において、k番目(kは、 $1 \le k \le (n-1)$ なる整数)の機能性有機薄膜層とk+1番目の機能性有機薄膜層との間には全て、有機化合物を含むフローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導電体薄膜層は、前記機能性有機薄膜層に対してオーム接触していることを特徴とする有機半導体素子。

【請求項3】二つの電極の間に、1番目からn番目(nは 2以上の整数)までのn個の機能性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられた有機半導体素子において、k番目(k は、 $1 \le k \le (n-1)$ なる整数)の機能性有機薄膜層とk+1番目の機能性有機薄膜層との間には全て、有機化合物を含むフローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導電体薄膜層には、前記有機化合物に対するアクセプタまたはドナーの少なくとも一方が含まれていることを特徴とする有機半導体素子。

【請求項4】二つ電極の間に、1番目からn番目(nは2以上の整数)までのn個の機能性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられた有機半導体素子において、k番目(kは、 $1 \le k \le (n-1)$ なる整数)の機能性有機薄膜層とk+1番目の機能性有機薄膜層との間には全て、有機化合物を含むフローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導電体薄膜層には、前記有機化合物に対するアクセプタまたはドナーの両方が含まれていることを特徴とする有機半導体素子。

【請求項5】請求項3または請求項4に記載の有機半導体素子において、前記機能性有機薄膜層の前記導電体薄膜層に接している領域は、前記有機化合物と同一の有機化合物を含むことを特徴とする有機半導体素子。

【請求項6】請求項4に記載の有機半導体素子において、前記導電体薄膜層は、前記有機化合物にアクセプタを添加した第一の層と、前記有機化合物と同一の有機化合物にドナーを添加した第二の層と、を積層してなる構造であり、前記第一の層が前記第二の層よりも陰極側に位置することを特徴とする有機半導体素子。

【請求項7】請求項6に記載の有機半導体素子において、前記機能性有機薄膜層の前記導電体薄膜層に接して50

いる領域は、前記有機化合物と同一の有機化合物を含む ことを特徴とする有機半導体素子。

【請求項8】請求項4に記載の有機半導体素子において、前記導電体薄膜層は、第一の有機化合物にアクセプタを添加した第一の層と、前記第一の有機化合物とは異なる第二の有機化合物にドナーを添加した第二の層と、を積層してなる構造であり、前記第一の層が前記第二の層よりも陰極側に位置することを特徴とする有機半導体素子。

10 【請求項9】請求項8に記載の有機半導体素子において、前記機能性有機薄膜層の前記第一の層に接している領域は、前記第一の有機化合物と同一の有機化合物を含むことを特徴とする有機半導体素子。

【請求項10】請求項8に記載の有機半導体素子において、前記機能性有機薄膜層の前記第二の層に接している領域は、前記第二の有機化合物と同一の有機化合物を含むことを特徴とする有機半導体素子。

【請求項11】請求項1乃至請求項10のいずれか一項に記載の有機半導体素子において、前記機能性有機薄膜層はバイポーラ性の有機化合物からなることを特徴とする有機半導体素子。

【請求項12】請求項1乃至請求項10のいずれか一項に記載の有機半導体素子において、前記機能性有機薄膜層は、正孔輸送材料からなる少なくとも一つの正孔輸送層と電子輸送材料からなる少なくとも一つの電子輸送層を有し、前記正孔輸送層は前記電子輸送層よりも陽極側に位置していることを特徴とする有機半導体素子。

【請求項13】陽極と陰極との間に、電流を流すことで発光を呈する1番目からn番目(nは2以上の整数)までのn個の機能性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子において、k番目(kは、 $1 \le k \le (n-1)$ なる整数)の機能性有機薄膜層とk+1番目の機能性有機薄膜層との間には全て、フローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導電体薄膜層は、前記機能性有機薄膜層に対してオーム接触していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項14】陽極と陰極との間に、電流を流すことで発光を呈する1番目からn番目 (nは2以上の整数)までのn個の機能性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子において、k番目 (kは、 $1 \le k \le (n-1)$)なる整数)の機能性有機薄膜層とk+1番目の機能性有機薄膜層との間には全て、有機化合物を含むフローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導電体薄膜層は、前記機能性有機薄膜層に対してオーム接触していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項15】陽極と陰極との間に、電流を流すことで発光を呈する1番目からn番目(nは2以上の整数)までのn個の機能性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造

体が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子において、k番目(kは、 $1 \le k \le (n-1)$ なる整数)の機能性有機薄膜層とk+1番目の有機薄膜層との間には全て、有機化合物を含むフローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導電体薄膜層には、前記有機化合物に対するアクセプタまたはドナーの少なくとも一方が含まれていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項16】陽極と陰極との間に、電流を流すことで発光を呈する1番目からn番目(nは2以上の整数)まで 10のn個の機能性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子において、k番目(kは、 $1 \le k \le (n-1)$ なる整数)の機能性有機薄膜層とk+1番目の機能性有機薄膜層との間には全て、有機化合物を含むフローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導電体薄膜層には、前記有機化合物に対するアクセプタまたはドナーの両方が含まれていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項17】請求項15または請求項16に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記機能性有機薄膜層の前記導電体薄膜層に接している領域は、前記有機化合物と同一の有機化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項18】請求項16に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記導電体薄膜層は、前記有機化合物にアクセプタを添加した第一の層と、前記有機化合物と同一の有機化合物にドナーを添加した第二の層と、を積層してなる構造であり、前記第一の層が前記第二の層よりも陰極側に位置することを特徴とする有機エ 30レクトロルミネッセンス素子。

【請求項19】請求項18に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記機能性有機薄膜層の前記 導電体薄膜層に接している領域は、前記有機化合物と同一の有機化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項20】請求項16に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記導電体薄膜層は、第一の有機化合物にアクセプタを添加した第一の層と、前記第一の有機化合物とは異なる第二の有機化合物にドナーを 40添加した第二の層と、を積層してなる構造であり、前記第一の層が前記第二の層よりも陰極側に位置することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項21】請求項20に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記機能性有機薄膜層の前記第一の層に接している領域は、前記第一の有機化合物と同一の有機化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項22】請求項20に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記機能性有機薄膜層の前記 50

第二の層に接している領域は、前記第二の有機化合物と同一の有機化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項23】請求項13乃至請求項22のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記機能性有機薄膜層はバイポーラ性の有機化合物から成ることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項24】請求項13乃至請求項22のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記機能性有機薄膜層は、正孔輸送材料からなる少なくとも一つの正孔輸送層と電子輸送材料からなる少なくとも一つの電子輸送層を有し、前記正孔輸送層は前記電子輸送層よりも陽極側に位置していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項25】請求項23に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記バイポーラ性の有機化合物はπ共役系を有する高分子化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

20 【請求項26】請求項23に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記バイポーラ性の有機化合物はπ共役系を有する高分子化合物を含み、かつ、前記導電体薄膜層は前記π共役系を有する高分子化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項27】請求項23に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記バイポーラ性の有機化合物はπ共役系を有する高分子化合物を含み、かつ、前記導電体薄膜層は、アクセプタまたはドナーを添加した導電性高分子化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項28】請求項24に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記導電体薄膜層は、前記正孔輸送材料または前記電子輸送材料のうち少なくとも一方を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項29】請求項24に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記導電体薄膜層は、前記正 孔輸送材料および前記電子輸送材料の両方を含むことを 特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項30】二つの電極の間に、光を吸収することで起電力を生じる1番目からn番目(nは2以上の整数)までのn個の機能性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられた有機太陽電池において、k番目(kは、 $1 \le k \le (n-1)$ なる整数)の機能性有機薄膜層とk+1番目の機能性有機薄膜層との間には全て、フローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導電体薄膜層は、前記機能性有機薄膜層に対してオーム接触していることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項31】二つの電極の間に、光を吸収することで

起電力を生じる1番目からn番目(nは2以上の整数)までのn個の機能性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられた有機太陽電池において、k番目(kは、 $1 \le k \le (n-1)$ なる整数)の機能性有機薄膜層とk+1番目の機能性有機薄膜層との間には全て、有機化合物を含むフローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導電体薄膜層は、前記機能性有機薄膜層に対してオーム接触していることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項32】二つの電極の間に、光を吸収することで起電力を生じる1番目からn番目(nは2以上の整数)までのn個の機能性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられた有機太陽電池において、k番目(k は、 $1 \le k \le (n-1)$ なる整数)の機能性有機薄膜層となりの機能性有機薄膜層となりでは全て、有機化合物を含むフローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導電体薄膜層には、前記有機化合物に対するアクセプタまたはドナーの少なくとも一方が含まれていることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項33】二つの電極の間に、光を吸収することで起電力を生じる1番目からn番目(nは2以上の整数)までのn個の機能性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられた有機太陽電池において、k番目(k は、 $1 \le k \le (n-1)$ なる整数)の機能性有機薄膜層となりの機能性有機薄膜層とか間には全て、有機化合物を含むフローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導電体薄膜層には、前記有機化合物に対するアクセプタまたはドナーの両方が含まれていることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項34】請求項32または請求項33に記載の有機太陽電池において、前記機能性有機薄膜層の前記導電体薄膜層に接している領域は、前記有機化合物と同一の有機化合物を含むことを特徴とする有機太陽電池。

【請求項35】請求項33に記載の有機太陽電池において、前記導電体薄膜層は、前記有機化合物にアクセプタを添加した第一の層と、前記有機化合物と同一の有機化合物にドナーを添加した第二の層と、を積層してなる構造であり、前記第一の層が前記第二の層よりも陰極側に位置することを特徴とする有機太陽電池。

【請求項36】請求項35に記載の有機太陽電池におい 40 て、前記機能性有機薄膜層の前記導電体薄膜層に接している領域は、前記有機化合物と同一の有機化合物を含むことを特徴とする有機太陽電池。

【請求項37】請求項33に記載の有機太陽電池において、前記導電体薄膜層は、第一の有機化合物にアクセプタを添加した第一の層と、前記第一の有機化合物とは異なる第二の有機化合物にドナーを添加した第二の層と、を積層してなる構造であり、前記第一の層が前記第二の層よりも陰極側に位置することを特徴とする有機太陽電池。

【請求項38】請求項37に記載の有機太陽電池において、前記機能性有機薄膜層の前記第一の層に接している領域は、前記第一の有機化合物と同一の有機化合物を含むことを特徴とする有機太陽電池。

【請求項39】請求項37に記載の有機太陽電池において、前記機能性有機薄膜層の前記第二の層に接している領域は、前記第二の有機化合物と同一の有機化合物を含むことを特徴とする有機太陽電池。

【請求項40】請求項30乃至請求項39のいずれか一項に記載の有機太陽電池において、前記機能性有機薄膜層はバイポーラ性の有機化合物から成ることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項41】請求項30乃至請求項39のいずれか一項に記載の有機太陽電池において、前記機能性有機薄膜層は、少なくとも一つの正孔輸送層と少なくとも一つの電子輸送層を有し、前記正孔輸送層は前記電子輸送層よりも陽極側に位置していることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項42】請求項40に記載の有機太陽電池において、前記バイポーラ性の有機化合物はπ共役系を有する 高分子化合物を含むことを特徴とする有機太陽電池。

【請求項43】請求項40に記載の有機太陽電池において、前記バイポーラ性の有機化合物は π 共役系を有する高分子化合物を含み、かつ、前記導電体薄膜層は前記 π 共役系を有する高分子化合物を含むことを特徴とする有機太陽電池。

【請求項44】請求項40に記載の有機太陽電池において、前記バイポーラ性の有機化合物は元共役系を有する高分子化合物を含み、かつ、前記導電体薄膜層は、アクセプタまたはドナーを添加した導電性高分子化合物を含むことを特徴とする有機太陽電池。

【請求項45】請求項41に記載の有機太陽電池において、前記導電体薄膜層は、前記正孔輸送材料または前記電子輸送材料のうち少なくとも一方を含むことを特徴とする有機太陽電池。

【請求項46】請求項41に記載の有機太陽電池において、前記導電体薄膜層は、前記正孔輸送材料および前記電子輸送材料の両方を含むことを特徴とする有機太陽電池。

【請求項47】請求項1乃至請求項37のいずれか一項に記載の有機半導体素子または有機エレクトロルミネッセンス素子または有機太陽電池において、前記導電体薄膜層の導電率は、10⁻¹⁰ S/m²以上であることを特徴とする有機半導体素子または有機エレクトロルミネッセンス素子または有機太陽電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、有機半導体を用いたエレクトロニクスデバイスに関する。中でも特に、光 50 電変換素子やEL素子などのフォトエレクトロニクスデバ イスに関する。

[0002]

【従来の技術】有機化合物は無機化合物に比べて、材料系が多様であり、適した分子設計により様々な機能を有する材料を合成できる可能性がある。また、膜等の形成物が柔軟性に富み、さらには高分子化することにより加工性にも優れるという特長もある。これらの利点から、近年、機能性有機材料を用いたフォトニクスやエレクトロニクスに注目が集まっている。

【0003】有機材料の光物性を利用したフォトニクス 10 は、現在の工業技術において既に重要な役割を果たしている。例えば、フォトレジストなどの感光材料は、半導体の微細加工に用いられるフォトリソグラフィ技術にとって欠かせない材料である。加えて、有機化合物自体、光の吸収およびそれに伴う発光(蛍光や燐光)という性質を有しているため、レーザー色素等の発光材料としての用途も大きい。

【0004】一方、有機化合物はそれ自身キャリアを持たない材料であるため、本質的には優れた絶縁性を有する。従って、有機材料の電気物性を利用したエレクトロ 20 ニクスに関しては、旧来は絶縁体としての機能を利用することが主であり、絶縁材料、保護材料、被覆材料として使用されてきた。

【0005】しかしながら、本質的には絶縁体である有機材料に大量の電流を流す手段は存在し、エレクトロニクスの分野でも実用されつつある。この手段は、大きく分けると二通りに分けられる。

【0006】そのうちの一つは、導電性高分子に代表されるように、π共役系有機化合物にアクセプタ(電子受容体)またはドナー(電子供与体)をドープすることに 30より、そのπ共役系有機化合物にキャリアを持たせる手段である(非特許文献 1 参照)。ドープ量を増やすことによってキャリアはある程度の領域まで増加していくため、暗導電率もそれに伴い上昇し、多くの電流が流れるようになる。

[0007]

【非特許文献 1】 Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, and Alan J. He eger, "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetyrene, (CH),", Chem. Comm., 1977, 16, 578-580

【0008】その電流量は、通常の半導体かそれ以上の レベルにまで到達できるため、このような挙動を示す材 料の一群は、有機半導体(場合によっては有機導電体) と呼ぶことができる。

【0009】このように、アクセプタまたはドナーをドープすることによって暗導電率を向上させ、有機材料に電流を流す手段は、一部では既にエレクトロニクスの分野で応用されている。例えば、ポリアニリンやポリアセンを用いた充電可能な二次電池や、ポリピロールを用い

た電界コンデンサなどがある。

【0010】有機材料に大量の電流を流すもう一つの手段は、空間電荷制限電流(SCLC; Space Charge Limited Current)を利用する手段である。SCLCとは、外部から空間電荷を注入して移動させることにより流れる電流であり、その電流密度はチャイルドの法則、すなわち下記式(1)で表される。Jは電流密度、 ε は比誘電率、 ε は真空誘電率、 μ はキャリア移動度、Vは電圧、dはVが印加されている電極間の距離(以下、「厚さ」と記す)である。

[0011]

【数1】
$$J = 9/8$$
·εε_ομ· V^2/d^3 (1)

【0012】なお、上記式(1)で表されるSCLCは、SCLCが流れる際のキャリアのトラップを一切仮定しない式である。キャリアのトラップによって制限される電流はTCLC(Trap Charge Limited Current)と呼ばれ、電圧のべき乗に比例するが、これらはどちらもバルク律速の電流であるので以下では同様の扱いとする。

【0013】ここで、対比のために、オームの法則に従うオーム電流が流れる際の電流密度を表す式を、下記式(2)に示す。σは導電率、Eは電界強度である。

[0014]

40

$$【数2】J = \sigma E = \sigma \cdot V / d \tag{2}$$

【0015】式(2)中の導電率 σ は、 $\sigma = ne\mu$ (nはキャリア密度、eは電荷)で表されるため、キャリア密度が流れる電流量の支配因子に含まれる。したがって、ある程度のキャリア移動度を持つ有機材料に対し、先に述べたようなドーピングによるキャリア密度の増大を図らない限り、通常キャリアがほとんど存在しない有機材料にはオーム電流は流れない。

【0016】ところが、式(1)を見てわかるとおり、SCLCを決定する因子は、誘電率、キャリア移動度、電圧、および厚さであり、キャリア密度は関係ない。すなわち、キャリアを持たない絶縁体である有機材料であっても、厚さdを十分薄くし、キャリア移動度 μ が大きい材料を選ぶことにより、外部からキャリアを注入して電流を流すことができるのである。

【0017】この手段を用いた場合でも、その電流量は、通常の半導体かそれ以上のレベルにまで到達できるため、キャリア移動度μが大きい有機材料、言い換えれば潜在的にキャリアを輸送できる有機材料は有機半導体と呼ぶことができる。

【0018】ところで、このようなSCLCを利用した有機 半導体素子の中でも特に、機能性有機材料の光物性・電 気物性の両方を活かしたフォトエレクトロニクスデバイ スとして、有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、 「有機EL素子」と記す)が近年めざましい発展を見せて いる。

野で応用されている。例えば、ポリアニリンやポリアセ 【0019】有機LL素子の最も基本的な構造は、1987年ンを用いた充電可能な二次電池や、ポリピロールを用い 50 にC.W.Tang等によって報告されている(非特許文献2参

照)。非特許文献2で報告されている素子は、正孔輸送性の有機化合物と電子輸送性の有機化合物とを積層させた合計約100 nm程度の有機薄膜を電極で挟んだダイオード素子の一種であり、電子輸送性の化合物として発光性の材料(蛍光材料)を用いている。このような素子に電圧を印加することにより、発光ダイオードのように発光を取り出すことができる。

[0020]

【非特許文献2】C.W.Tang and S.A.Vanslyke, "Organic electroluminescent diodes", Applied Physics Lett 10 ers, Vol. 51, No. 12, 913-915 (1987)

【0021】その発光機構は、電極で挟んだ有機薄膜に 電圧を加えることにより、電極から注入された正孔およ び電子が有機薄膜中で再結合して励起状態の分子(以 下、「分子励起子」と記す)を形成し、その分子励起子 が基底状態に戻る際に光が放出されると考えられてい る。

【0022】なお、有機化合物が形成する分子励起子の 種類としては一重項励起状態と三重項励起状態が可能で あり、基底状態は通常一重項状態であるため、一重項励 20 起状態からの発光は蛍光、三重項励起状態からの発光は 燐光と呼ばれる。本明細書中においては、はどちらの励 起状態が発光に寄与する場合も含むこととする。

【0023】このような有機EL素子において、通常、有機薄膜は100~200nm程度の薄膜で形成される。また、有機EL素子は、有機薄膜そのものが光を放出する自発光型の素子であるため、従来の液晶ディスプレイに用いられているようなバックライトも必要ない。したがって、有機EL素子は極めて薄型軽量に作製できることが大きな利点である。

【0024】また、例えば100~200nm程度の有機薄膜において、キャリアを注入してから再結合に至るまでの時間は、有機薄膜のキャリア移動度を考えると数十ナノ秒程度であり、キャリアの再結合から発光までの過程を含めてもマイクロ秒オーダー以内で発光に至る。したがって、非常に応答速度が速いことも特長の一つである。

【0025】こういった薄型軽量・高速応答性などの特性から、有機EL素子は次世代のフラットパネルディスプレイ素子として注目されている。また、自発光型であり視野角が広いことから、視認性も比較的良好であり、携 40帯機器の表示画面に用いる素子として有効と考えられている。

【0026】また、有機EL素子の他にも、潜在的にキャリアを輸送できる、すなわちある程度のキャリア移動度を有する有機材料(有機半導体)を用いた有機半導体素子の代表例として、有機太陽電池が挙げられる。

【0027】これは言わば、有機EL素子と逆の機構を利用するものである。すなわち、最も基本的な構成は有機 EL素子と同様であり、二層構造の有機薄膜を電極で挟ん だ構造である(非特許文献3参照)。光をその有機薄膜 50

に吸収させることによって生じる光電流を利用し、起電力を得ることができる。このとき流れる電流は、光によって生じたキャリアが有機材料のキャリア移動度を利用して流れるものと考えてよい。

[0028]

【非特許文献3】C.W.Tang, "Two-layer organic photo voltaic cell", Applied PhysicsLetters, vol.48, No. 2, 183-185(1986)

【0029】このように、エレクトロニクスの分野においては本来絶縁体としての用途しか考えられなかった有機材料は、有機半導体をうまく工夫することによって、様々なエレクトロニクスデバイス、フォトエレクトロニクスデバイスの中心的機能を担わせることができるため、有機半導体の研究が現在盛んに行われている。

【0030】以上では、本質的には絶縁体である有機材料に電流を流す手段として、有機半導体を用いた二通りの手法を先に述べた。しかしながら、その二通りの手法は、いずれもそれぞれ異なる欠点を有している。

【0031】まず、有機半導体にアクセプタやドナーをドープすることによってキャリア密度を増大させる場合、確かに導電性は向上するものの、その有機半導体自身がもともと持っていた固有の物性(光吸収特性、蛍光特性など)が失われる。例えば、蛍光を発するπ共役系の高分子材料に対してアクセプタやドナーをドープすると、導電性は上昇するが発光しなくなるのである。したがって、導電性という機能を得る代わりに、有機材料が持っている他の多様な機能は犠牲にされてしまうと言ってもよい。

【0032】また、アクセプタやドナーのドープ量を調節することによって様々な導電率を達成できるというメリットはあるが、どれほどアクセプタやドナーをドープしてキャリアを増やしても、金属や金属に準ずる無機化合物(窒化チタンなどの無機化合物導電体)ほどのキャリア密度を安定に得ることは困難である。つまり、導電率に関して無機材料の導電体を上回ることは幾つかの例を除いて極めて困難であり、加工性や柔軟性に富むとことしかメリットが残らなくなってしまう。

【0033】一方、SCLC(以下では光電流も含める)を有機半導体に流す場合、有機半導体自身がもともと持っていた固有の物性は失われることはない。代表的な例はまさに有機EL素子であり、電流を流しつつも、蛍光材料(あるいは燐光材料)の発光を利用している。有機太陽電池も、有機半導体の光吸収という機能を利用している。

【0034】ところが、式(1)を見てわかるとおり、SCLCは厚さdの3乗に反比例するため、極めて薄い膜の両面に電極を挟んだ構造でしか流すことができない。より具体的には、有機材料の一般的なキャリア移動度を考えると、100nm~200nm程度の超薄膜にしなければならな

【0035】確かに、上記のような超薄膜とすることによって、低い電圧で多くのSCLCが流せる。非特許文献2で述べたような有機EL素子も、有機薄膜の厚みを100nm程度の均一な超薄膜としたことが成功の要因の一つである。

11

【0036】しかしながら、この厚みdを極めて薄くしなければならないということ自体が、SCLCを流す際の最大の問題点となってくる。まず、100nm程度の薄膜では、ピンホールなどの欠陥が生じやすく、それを起点にショートなどの不良が発生して歩留まりが悪くなる恐れ 10がある。また、薄膜の機械的な強度も低くなる上に、超薄膜であるがゆえに作製プロセスも自ずと限られてきてしまう。

【0037】また、SCLCを電流として利用する場合、有機半導体自身がもともと持っていた固有の物性は失われることはなく、様々な機能が発現できることがメリットであるが、SCLCが流れることによってその有機半導体の機能の劣化は促進される。例えば有機EL素子を例にとってみれば、初期輝度にほぼ反比例、言い換えれば流す電流の量に反比例する形で素子寿命(発光輝度の半減期)が悪くなることが知られている(非特許文献4参照)。 【0038】

【非特許文献4】佐藤佳晴、「応用物理学会 有機分子 ・バイオエレクトロニクス分科会会誌」、Vol.11, No.1 (2000)、86-99

【0039】以上で述べたように、アクセプタないしはドナーをドープして導電性を発現させるデバイスは、導電性以外の機能を消失してしまう。また、SCLCを利用して導電性を発現させるデバイスは、超薄膜に大量の電流を流すことが原因で素子の信頼性などに問題点が生じて 30いるのである。

【0040】ところで、有機EL素子や有機太陽電池のような有機半導体を用いたフォトエレクトロニクスデバイスは、その効率にも問題を抱えている。

【0041】例えば有機比素子を例にとってみる。有機 EL素子の発光機構は先に述べた通り、注入された正孔と 電子が再結合することで光に変換される。従って理論的 には、一個の正孔および一個の電子の再結合から、最大 で一個のフォトンを取り出すことができることになり、 複数のフォトンを取り出すことはできない。つまり、内 40 部量子効率(注入されたキャリアの数に対して放出され るフォトンの数)は最大で1である。

【0042】しかしながら現実的には、内部量子効率を1に近づけることさえ困難である。例えば発光体として蛍光材料を用いた有機EL素子の場合、一重項励起状態(S')と三重項励起状態(T')の統計的な生成比率がS': T'=1:3であると考えられている(非特許文献5参照)ため、その内部量子効率の理論的限界は0.25となる。さらに、その蛍光材料の蛍光量子収率 ϕ_r が1でない限り、内部量子効率は0.25よりもさらに下がる。

【非特許文献5】筒井哲夫、「応用物理学会有機分子・ バイオエレクトロニクス分科会・第3回講習会テキス

12

ト」、P. 31 (1993)

[0043]

【0044】近年は、燐光材料を用いることで三重項励起状態からの発光を利用し、内部量子効率の理論的限界を0.75~1に近づけようという試みがなされており、実際に蛍光材料を超える効率が達成されている。しかしながら、これも燐光材料の燐光量子収率φ,が高い材料を用いなければならないため、材料の選択幅がどうしても限られてしまう。室温で燐光を放出できる有機化合物が、極めてまれなためである。

【0045】つまり、有機EL素子の電流効率(流した電流に対して生じる輝度)を向上させる手段を講じることができれば、極めて大きな革新になるのである。電流効率が向上すれば、より少ない電流で多くの輝度を出せる。逆に言えば、ある輝度を達成するのに流す電流を少なくすることができるため、先に述べたような超薄膜に大量の電流を流すことで生じる劣化も小さくなる。

【0046】有機EL素子とは逆の機構、すなわち有機太陽電池のような光電変換に関しても、効率が悪いのが現状である。従来の有機半導体を用いた有機太陽電池の場合、先に述べたように超薄膜を用いなければ電流が流れず、従って起電力も生じない。しかしながら超薄膜にしてしまうと、光の吸収効率がよくない(光を吸収しきれない)という問題が生じる。このことが効率が悪い大きな要因であると思われる。

[0047]

【発明が解決しようとする課題】以上のことから、有機 半導体を用いたエレクトロニクスデバイスにおいて、有 機材料固有の物性を活かしつつ大量の電流を流そうとす ると、信頼性や歩留まりに悪影響を与えてしまうという 欠点がある。さらに、特にフォトエレクトロニクスデバ イスにおいては、そのデバイスの効率もよくない。これ らの問題点は基本的に、従来の有機半導体素子の「超薄 膜」構造に由来するものであると言ってもよい。

【0048】従って本発明では、従来の有機半導体素子の構成に新規な概念を導入することで、従来の超薄膜を用いることなく、より信頼性が高い上に歩留まりも高い有機半導体素子を提供することを課題とする。また、特に有機半導体を用いたフォトエレクトロニクスデバイスにおいては、その効率も向上させることを課題とする。 【0049】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、アクセプタないしはドナーをドープして導電性を発現させる有機半導体と、SCLCを利用して導電性を発現させる有機半導体とを組み合わせることにより、上記課題を解決できる手段を考案した。その最も基本的な構成を図1に示す。

50 【0050】図1は、SCLCを流すことにより様々な機能

を発現する有機薄膜層(本明細書においては、「機能性有機薄膜層」と記す)と、アクセプタまたはドナーをドープするなどの手法で暗導電性を発現させたフローティング状の導電体薄膜層を交互に積層した有機構造体を、陽極と陰極との間に設けた有機半導体素子である。

13

【0051】ここで重要なことは、導電体薄膜層は機能性有機薄膜層に対し、ほぼオーミックに接続できるような構成が好ましいことである(この場合の導電体薄膜層を特に、「オーミック導電体薄膜層」と記す)。言い換えれば、導電体薄膜層と機能性有機薄膜層との間の障壁 10をなくすか、あるいは極めて小さくするということである。

【0052】このような構成とすることにより、各オーミック導電体薄膜層から各機能性有機薄膜層に対し、正孔と電子が容易に注入される。例えば、図1でn=2とした素子における、その概念図を図2に示す。図2において、陽極と陰極との間に電圧を印加した場合、1番目のオーミック導電体薄膜層から1番目の機能性有機薄膜層に対しては電子が、1番目のオーミック導電体薄膜層から2番目の機能性有機薄膜層に対しては正孔が、容易20に注入される。外部回路から見れば、陽極から陰極に向かって正孔が、陰極から陽極に向かって正孔が流れている(図2(a))わけだが、オーミック導電体薄膜層から電子と正孔の両方が逆方向へ向けて流れ出ているという見方もできる(図2(b))。

【0053】ここで、各機能性有機薄膜層を100nm~200 nm、あるいはそれ以下とすることにより、各機能性有機薄膜層に注入されたキャリアはSCLCとして流れることができる。すなわち、各機能性有機薄膜層においては、有機材料固有の物性に由来する機能(発光など)を発現す 30ることができる。

【0054】しかも、本発明の基本構造を適用すれば、有機構造体をいくらでも厚くすることができるため、極めて有用である。つまり、従来の素子(陽極301と陰極302との間に機能性有機薄膜層303を挟んだ素子)が、ある電圧Vをdの膜厚に印加することでJの電流密度を得られるとする(図3(a))。ここで、同様にdの膜厚を持つn個の機能性有機薄膜層303とn-1個のオーミック導電体薄膜層304とを交互に積層した本発明の場合(図3(b))、これまではdの膜厚(従来であれば100nm~200nm)にしかSCLCが流せなかったものが、見かけ上は、ndの膜厚に対して図3(a)と同様Jの電流密度を持つSCLCを流しているかのようになる。つまり、見かけ上は図3(c)のようになるわけだが、これは従来の素子では不可能なことである(どんなに電圧を印加しても、SCLCは膜厚が大きくなると急激に流れなくなるため)。

【0055】無論この場合、単純に考えて、電圧はnVだけ必要となる。しかしながら、有機半導体を用いたエレクトロニクスデバイスにおいて、有機材料固有の物性を活かしつつ大量の電流を流そうとすると信頼性や歩留ま 50

りに悪影響を与えてしまうという欠点を、容易に克服することができる。

【0056】このように、機能性有機薄膜層と導電体薄膜層とを交互に積層した有機構造体を陽極と陰極との間に設けることにより、有機半導体素子において従来よりも厚い膜厚でSCLCを流すことができるという概念は、これまで存在しなかった。この概念は、SCLCを流して発光を取り出す有機EL素子や、その逆の機構とも言える光電流を利用する有機太陽電池はもちろんのこと、その他の有機半導体素子にも広く応用することが可能である。

【0057】そこで本発明では、陽極と陰極との間に、 1番目からn番目(nは2以上の整数)までのn個の機能性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられた有機半導体素子において、k番目(kは、 $1 \le k \le (n-1)$ なる整数)の機能性有機薄膜層とk+1番目の機能性有機薄膜層との間には全て、フローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導電体薄膜層は、前記機能性有機薄膜層に対してオーム接触していることを特徴とする。

【0058】この場合、前記導電体薄膜層として、金属 や導電性無機化合物を用いるのではなく、有機化合物と する方が好ましい。特に透明性が必要となるフォトエレ クトロニクスデバイスの場合は、有機化合物の方が好適 である。

【0059】従って本発明では、陽極と陰極との間に、 1番目からn番目(nは2以上の整数)までのn個の機能 性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられ た有機半導体素子において、k番目(kは、 $1 \le k \le$ (n-1)なる整数)の機能性有機薄膜層とk+1番目 の機能性有機薄膜層との間には全て、有機化合物を含む フローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前 記導電体薄膜層は、前記機能性有機薄膜層に対してオー ム接触していることを特徴とする。

【0060】また、前記導電体薄膜層と機能性有機薄膜層とをオーミック接触またはそれに近い接触をさせるため、先に述べたように、前記導電体薄膜層を有機化合物で形成し、アクセプタまたはドナーをドープすることが重要な手段となる。

【0061】従って本発明では、陽極と陰極との間に、 1番目からn番目(nは2以上の整数)までon個の機能性有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられた有機半導体素子において、k番目(kは、 $1 \le k \le (n-1)$ なる整数)の機能性有機薄膜層とk+1番目の機能性有機薄膜層との間には全て、有機化合物を含むフローティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導電体薄膜層には、前記有機化合物に対するアクセプタまたはドナーの少なくとも一方が含まれていることを特徴とする。

【0062】また本発明では、陽極と陰極との間に、1 番目からn番目(nは2以上の整数)までのn個の機能性

有機薄膜層を順次積層してなる有機構造体が設けられた 有機半導体素子において、k番目(kは、 $1 \le k \le (n-1)$ なる整数)の機能性有機薄膜層とk+1番目の機 能性有機薄膜層との間には全て、有機化合物を含むフロ ーティング状の導電体薄膜層が設けられており、前記導 電体薄膜層には、前記有機化合物に対するアクセプタお よびドナーの両方が含まれていることを特徴とする。

【0063】なお、導電体薄膜層にアクセプタやドナーをドープする際、機能性有機薄膜層に用いられている有機化合物と、導電体薄膜層に用いられている有機化合物 10とを同一のもので接続する(つまり、機能性有機薄膜層に用いている有機化合物を導電体薄膜層に含有させ、導電体薄膜層にはアクセプタやドナーをドープする)ことにより、より簡単なプロセスで素子を作製することができる。

【0064】ところで、導電体薄膜層にアクセプタとドナーの両方が含まれる場合、前記導電体薄膜層は、有機化合物にアクセプタを添加した第一の層と、前記有機化合物と同一の有機化合物にドナーを添加した第二の層と、を積層してなる構造であり、前記第一の層が前記第 20二の層よりも陰極側に位置する構造が好適である。

【0065】また、そのような場合も、機能性有機薄膜層に用いられている有機化合物と、導電体薄膜層に用いられている有機化合物とを同一のもので接続することが好ましい。

【0066】ところで、導電体薄膜層にアクセプタとドナーの両方が含まれる場合、前記導電体薄膜層は、第一の有機化合物にアクセプタを添加した第一の層と、前記第一の有機化合物とは異なる第二の有機化合物にドナーを添加した第二の層と、を積層してなる構造であり、前30記第一の層が前記第二の層よりも陰極側に位置する構造も好適である。

【0067】この場合も、機能性有機薄膜層に用いられている有機化合物と、前記第一の層に用いられている有機化合物とを同一のもので接続することが好ましい。また、機能性有機薄膜層に用いられている有機化合物と、前記第二の層に用いられている有機化合物とを同一のもので接続することが好ましい。

【0068】機能性有機薄膜層の構成としては、バイポーラ性の有機化合物を用いて作製してもよいし、正孔輸送層と電子輸送層を積層するなどモノポーラ性の有機化合物を組み合わせて用いてもよい。

【0069】以上で述べたような素子構造は、有機半導体素子の中でも特に、発光や光吸収に関連するフォトエレクトロニクスの分野において効率を高めることができるため、極めて有用である。つまり、機能性有機薄膜層を、電流を流すことで発光を呈する有機化合物で構成することで、信頼性が高く、効率のよい有機EL素子とすることができる。また、機能性有機薄膜層を、光を吸収することで光電流が生じる(起電力を生じる)有機化合物 50

で構成することで、信頼性が高く、効率のよい有機太陽 電池とすることができる。

16

【0070】従って本発明では、以上で述べた機能性有機薄膜層を、有機EL素子の機能や有機太陽電池の機能を発現できる構成とした有機半導体素子に関しても、全て含むものとする。

【0071】なお、特に有機EL素子において、機能性有機薄膜層をバイポーラ性の有機化合物で構成する場合、前記バイポーラ性の有機化合物はπ共役系を有する高分子化合物を含むことが好適である。またその際、導電体薄膜層に対しても前記π共役系を有する高分子化合物を用い、アクセプタやドナーをドープして暗導電率を向上させる手法が好ましい。あるいは、導電体薄膜層として、アクセプタまたはドナーを添加した導電性高分子化合物を用いてもよい。

【0072】また、有機EL素子において、正孔輸送材料からなる正孔輸送層と電子輸送材料からなる電子輸送層を積層するなど、モノポーラ性の有機化合物を組み合わせて機能性有機薄膜層を構成する場合、導電体薄膜層に対しても、前記正孔輸送材料または前記電子輸送材料のうち少なくとも一方を用い、アクセプタやドナーをドープして暗導電率を向上させる手法が好ましい。あるいは、前記正孔輸送材料および前記電子輸送材料の両方を用いてもよい。具体的には、機能性有機薄膜層に用いている電子輸送材料にドナーをドープした層と、機能性有機薄膜層に用いている正孔輸送材料にアクセプタをドープした層とを積層した構造を、導電体薄膜層として用いるなどの手法である。

【0073】機能性有機薄膜層の構成としては、有機太 陽電池においても有機LL素子と同様である。すなわち、 有機太陽電池において、機能性有機薄膜層をバイポーラ 性の有機化合物で構成する場合、前記バイポーラ性の有 機化合物はπ共役系を有する高分子化合物を含むことが 好適である。またその際、導電体薄膜層に対しても前記 π共役系を有する高分子化合物を用い、アクセプタやド ナーをドープして暗導電率を向上させる手法が好まし い。あるいは、導電体薄膜層として、アクセプタまたは ドナーを添加した導電性高分子化合物を用いてもよい。 【0074】また、有機太陽電池において、正孔輸送材 料からなる層と電子輸送材料からなる層を積層するな ど、モノポーラ性の有機化合物を組み合わせて機能性有 機薄膜層を構成する場合、導電体薄膜層に対しても、前 記正孔輸送材料または前記電子輸送材料のうち少なくと も一方を用い、アクセプタやドナーをドープして暗導電 率を向上させる手法が好ましい。あるいは、前記正孔輸 送材料および前記電子輸送材料の両方を用いてもよい。 具体的には、機能性有機薄膜層に用いている電子輸送材 料にドナーをドープした層と、機能性有機薄膜層に用い ている正孔輸送材料にアクセプタをドープした層とを積 層した構造を、導電体薄膜層として用いるなどの手法で

ある。

【0075】なお、以上で述べたような全ての導電体薄膜層(オーミック導電体薄膜層)は、キャリアを注入できればよいためシート抵抗を低くする必要はない。従ってその導電率は、10⁻¹⁰ S/m²以上程度であれば十分である。

17

[0076]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について、有機EL素子や有機太陽電池を例として詳細に説明する。なお、有機EL素子は、発光を取り出すために少なくとも陽極、または陰極の一方が透明であれば良いが、本実施例の形態では、基板上に透明な陽極を形成し、陽極側から光を取り出す素子構造を記述する。実際は陰極を基板上に形成して陰極から光を取りだす構造や、基板とは逆側から光を取り出す構造、電極の両側から光を取り出す構造にも適用可能である。有機太陽電池についても、光を吸収させるため、素子の両面のうちどちらか一方が透明であればよい。

$$\phi e_1 = L_1 / (J_1 \cdot V_1)$$

【0080】次に、この D_1 と全く等価な有機EL素子 D_2 を、 D_1 と直列に繋いだ場合を考える(図4(b))。なお、この時の接点 C_1 は、 D_1 と D_2 とをオーミックに接続しているものとする。

【0081】ここで、素子全体(すなわち D_1 と D_2 とを接続した構造を有する素子 D_{a+1})に、図4(a)で印加した電圧に比べて2倍の電圧 V_1 (=2 V_1)を印加したとする。すると、 D_1 と D_2 とが等価であるため、図4(b)に示

$$\phi e_2 = 2L_1 / (J_1 \cdot 2V_1) = L_1 / (J_1 \cdot V_1)$$

【0084】この概念をより一般化すると、全く等価な有機EL素子をn個直列にオーミック接続した場合、電流密度を一定に保ったまま、電圧をn倍にすることでn倍の輝度を得ることができる。この性質は、有機EL素子において輝度と電流密度が比例関係にあることに起因している。

【0085】もちろん、異なる有機EL素子を直列に接続した場合でも、各々の有機EL素子から放出される輝度は異なるが、電圧を多く印加することで一つの有機EL素子よりは多くの輝度を取り出すことができる。その概念図を図5に示す。

【0086】図5で示したとおり、異なる有機EL素子 50 素子全体D。」の断面図を模式的に表したものである。

【0077】まず、有機EL素子において、超薄膜に由来する信頼性の悪さを克服し、さらには流れる電流に対して放出される光の割合(すなわち電流効率)を向上させる手段として、単純なデバイス構造の観点からは、例えば有機EL素子を直列に接続すればよい。このことは以下のように説明される。

【0078】図4(a)に示すように、ある電圧V₁を印加することによってJ₁の電流密度を有する電流が流れ、単位面積当たりL₁の光エネルギー(あるエネルギーをもったフォトンが放出されたとして、そのエネルギーとフォトン数との積に相当する)で発光する有機EL素子D₁があるとする。この時のパワー効率 φe₁(与えられた電気エネルギー(電力)に対する発光のエネルギーのことであり、エネルギー変換効率と同義である)は、以下の式で与えられる。

[0079]

【数3】

(3)

20 したようにD₁ およびD₂ にはそれぞれV₁ ずつの電圧が印加され、共通の電流密度J₁ の電流が流れる。従って、D₁ およびD₂ はそれぞれL₁ ずつの光エネルギーで発光するため、素子全体D₂₋₁₋₁ からは 2 倍の光エネルギー 2 L₁ を得ることができるのである。

【0082】この時のパワー効率 ϕe_z は、以下の式で与えられる。

【数4】

 $D_1 \geq D_2$ を直列に接続し、一つの有機EL素子 (D_1 ないしは D_2) に J_1 の電流を流すのに必要な電圧 (V_1 ないしは V_2) よりも高い電圧 V_1 + V_2 を印加すると、 J_1 の電流で U_1 + U_2 (U_2) の輝度を取り出すことができる。

【0087】このとき、例えばD,を青色発光素子、D,を 黄色発光素子とすることで、混色できれば白色発光とな るので、従来よりも電流効率の高い、ひいては素子の寿 命も長い白色発光素子も可能となる。

【0088】このように、素子を直列にオーミック接続させることで、見かけの電流効率を向上させ、より少ない電流で大きな輝度を得ることができる。このことはす40 なわち、同じ輝度の光を放出させるのに必要な電流を、従来よりも小さくすることができることを意味する。しかも、電圧さえ多く印加してもよいのであればいくらでも有機EL素子を接続することができ、全体の膜厚は厚くすることができる。

【0089】しかしながら、上記のように、単純に有機 EL素子を直列に接続する場合にも、問題点が存在す る。これは有機EL素子の電極および素子構造に由来す る問題であるが、図6を用いて説明する。図6(a)は図 4(a)の有機EL素子D」の断面図、図6(b)は図4(b)の 素子全体D、の断面図を模式的に表したものである。

【0090】通常の有機EL素子の基本構造(図6 (a)) は、基板601上に透明電極602 (ここでは陽極であ り、一般にはITOなどが用いられる)を設け、電流を流 すことで発光を呈する機能性有機薄膜層(以下、「有機 EL層」と記す)604を成膜し、陰極603を形成することで 作製されている。この場合、光は透明電極 (陽極) 602 から取り出される。陰極603は、通常仕事関数の低い金 属電極、あるいは電子注入を補助する陰極バッファ層と 金属導電膜(アルミニウムなど)を併用したものを用い る。

19

【0091】このような有機EL素子を単純に二つ直列に 接続する場合(図6(b))、一番目の透明電極(陽極)6 02a上に一番目の有機EL層604a、一番目の陰極603a、二 番目の透明電極 (陽極) 602b、二番目の有機EL層604b、 二番目の陰極603bが順次積層される構造になる。する と、二番目の有機EL層604bで放出される光は、一番目の 陰極603aが金属であるために透過できず、素子の外に取 り出すことができない。したがって、上下の有機LL素子 の発光を混色し、白色光にするなどの工夫もできなくな る。

【0092】例えば、陽極、陰極両方に透明電極である IT0を用いる技術も報告されている(非特許文献6:G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. Khalfin, V. G. Ko zlov, and S. R. Forrest, "A metal-free cathode for organic semiconductor devices", J. Appl. Phys., 7 2, 2138-2140 (1998))。これを用いれば第一の陰極603 aを透明にできるため、第二の有機EL層604bから放出さ れる光を取り出すこともできる。しかしながら、ITOは 主としてスパッタリングによって形成されるため、有機 EL層604aに対するダメージが懸念される。また、プロセ 30 ス的にも、蒸着による有機EL層の成膜とスパッタリング によるIT0の成膜を繰り返さなければならず、煩雑にな ってしまう。

【0093】そこで、直列に素子を接続することで電流 効率を向上できるという概念と同様に電流効率を向上で きる上に、素子の透明性も問題なくクリアできるより好 ましい形態は、例えば図7のような構成である。

【0094】図7は、基板701に設けた透明電極(陽 極) 702上に、一番目の有機EL層704a、一番目の導電体 薄膜層705a、二番目の有機EL層704b、陰極703が順次積 層された構造である。この場合、一番目の導電体薄膜層 705aは、有機半導体にアクセプタやドナーをドープした ものを適用することにより、有機EL層とほぼオーミック に接続できる(正孔・電子両キャリアを注入できる)上 に、透明性もほぼ維持できる。したがって、二番目の有 機EL層703bで生じる発光も取り出すことができ、単純に は電圧を二倍にすることで電流効率を二倍にすることが できる。

【0095】しかも、プロセスは全て一貫(例えば、低 分子を用いるのであれば真空蒸着のようなドライプロセ 50 ることができる。具体的には、Au、Al、Pt、Cu、Niなど

ス、高分子を用いるのであればスピンコートのような湿 式プロセス)で作製できるため、煩雑さは存在しない。 【0096】なお、図7では二つの有機EL層を設けた構 造であるが、先に述べたとおり、電圧さえ多く印加して もよいのであれば、多層とすることができる (無論、各 有機EL層と有機EL層との間は、導電体薄膜層が挿入され ている)。したがって、超薄膜に由来する有機半導体素 子の信頼性の悪さを克服できる。

【0097】この思想は、有機EL素子と逆の機構とも言 える有機太陽電池にも、当然当てはまる。このことは以 下のように説明される。

【0098】ある光エネルギーL,により電流密度J,の光 電流が生じ、V₁の起電力が生じる有機太陽電池S₁があっ たとする。このS₁をn個直列にオーミック接続し、そこ にnL₁の光エネルギーを照射した時、もし仮に、n個全て の太陽電池S,に対して等価な光エネルギー (=nL,/n= L_{l}) を供給することができれば、n倍の起電力 ($=nV_{l}$) を得ることができる。要は、直列に繋いだ複数の有機太 陽電池がどれも光吸収できるのであれば、その分起電力 20 は増えるのである。

【0099】例えば、二つの有機太陽電池を直列に繋ぐ ことで、起電力が向上する報告がある(非特許文献7: Masahiro HIRAMOTO, Minoru SUEZAKI, and Masaaki YOK OYAMA, "Effect of Thin Gold Interstitial-layer on the Photovoltaic Properties of Tandem Organic Sola r Cell", Chemistry Letters, pp.327-330, 1990)。非 特許文献7では、二つの有機太陽電池 (front cellおよ びback cell) の間に金の薄膜を挿入することにより、 光照射による起電力が向上する結果を得ている。

【0100】しかしながら、非特許文献7においても、 光の透過性の観点から金の薄膜の厚みは3nm以下として いる。すなわち、金を光が透過できるほどの超薄膜と し、back cellまで光が到達できるよう設計しなければ ならないのである。しかも、数nmオーダーの超薄膜で は、その再現性にも問題がある。

【0101】このような問題点も、本発明を適用するこ とにより解決することができる。すなわち、非特許文献 7のような有機太陽電池の構造において、金の薄膜の部 分に、本発明を適用すればよいのである。そうすること により、二つの素子を直列に繋ぐのではなく、従来より も膜厚の厚い上に効率の高い、一つの有機太陽電池とし て利用することができる。

【0102】以上では、有機EL素子および有機太陽電池 を例に、本発明の基本的な概念および構成を述べた。以 下では、本発明に用いる導電体薄膜層の構成として好ま しいものを列挙する。ただし、本発明はこれらに限定さ れない。

【0103】まず、導電性を有する、すなわち多数のキ ャリアを有するという観点から、種々の金属薄膜を用い が挙げられる。なお、これらの金属を導電体薄膜層として適用する場合には、可視光を透過できる程度の超薄膜(数nm~数十nm程度)であることが好ましい。

【0104】また、特に可視光透過性の観点からは、種々の金属酸化物薄膜を用いることができる。具体的には、ITO、ZnO、CuO、SnO₂、BeO、酸化コバルト、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化ニッケル、酸化ネオジウム、酸化バナジウム、酸化ビスマス、酸化ベルリウムアルミニウム、酸化ホウ素、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化ランタン、酸化リチウム、酸化ルテニウム、などが挙げられる。また、化合物半導体薄膜を用いることも可能であり、ZnS、ZnSe、GaN、AlGaN、CdSなどがある。

【0105】本発明では特に、導電体薄膜層を有機化合物で構成できることが特徴的である。例えば、p型有機半導体とn型有機半導体を混合し、導電体薄膜層を形成する手法がある。

【0106】p型有機半導体の代表例としては、下記式 (1)で表されるCuPcの他、他の金属フタロシアニンや 無金属フタロシアニン(下記式(2))が挙げられる。 また、TTF(下記式(3))、TTT(下記式(4))、メ チルフェノチアジン(下記式(5))、Nーイソプロピ ルカルバゾール(下記式(6))などもp型有機半導体 として利用可能である。さらに、TPD(下記式

(7))、α-NPD(下記式(8))、CBP(下記式

(9)) といったような、有機EL等で用いられる正孔 輸送材料を適用してもよい。

[0107]

【化1】

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
N & N \\
N & N
\end{array}$$

[化2]

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

[化4]

$$\begin{array}{ccc}
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\$$

[化5]

[化6]

$$\bigcap_{\substack{N \\ C_3H_7}}$$
(6)

【化7】

$$H_3C$$
 \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow \longrightarrow N \longrightarrow

[化8]

20

$$\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array}$$

[(E9]

【0108】n型有機半導体の代表例としては、下記式(10)で表されるF₁₆-CuPcの他、PV(下記式(11))、Me-PTC(下記式(12))、PTCDA(下記式40(13))のような3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸誘導体や、ナフタレンカルボン酸無水物(下記式(14))、ナフタレンカルボン酸時イミド(下記式(15))などが挙げられる。また、TCNQ(下記式(15))などが挙げられる。また、TCNQ(下記式(16)、TCE(下記式(17))、ベンゾキノン(下記式(18))、2,6-ナフトキノン(下記式(19))、DDQ(下記式(20))、p-フルオラニル(下記式(21))、テトラクロロジフェノキノン(下記式(22))、ニッケルビスジフェニルグルオキシム(下記式(23))などもn型有機半導体として利用可60能である。さらに、Alq。(下記式(24))、BCP(下

記式(25))、PBD(下記式(26))といったような、有機EL等で用いられる電子輸送材料を適用してもよい。

【化11】

[0109]

【化10】

$$F \longrightarrow F$$

$$\bigcap_{N} \bigcap_{N} \bigcap_{(11)}$$

20

(12)

【化12】

【化17】

$$\begin{array}{c|c}
CI & CI \\
CI & CI \\
CI & CI
\end{array}$$
(22)

26 【0110】また特に、有機化合物のアクセプタ (電子

受容体)と有機化合物のドナー (電子供与体)を混合

し、電荷移動錯体を形成することにより導電性を持た せ、導電体薄膜層とする手法が好ましい。電荷移動錯体

は、結晶化しやすく成膜性の悪いものもあるが、本発明 の導電体薄膜層は薄層ないしはクラスター状に形成され てもよい(キャリアが注入できればよい)ので、大きな

【0111】電荷移動錯体の組み合わせとしては、下記 10 式(27)で表されるTTF-TCNQを始め、K-TCNQやCu-

TCNQなどの金属-有機アクセプタ系が代表的である。その他、[BEDT-TTF]-TCNQ(下記式(28))、(Me)₂P-C_{1,8}TCNQ(下記式(29))、BIPA-TCNQ(下記式(3

0))、Q-TCNQ(下記式(31))などがある。なお、これらの電荷移動錯体薄膜は、蒸着膜、スピンコート膜、LB膜、ポリマーバインダーに分散させた膜など、

(27)

(28)

(29)

(30)

[化24]

[4½ 2 6]
N-N
t-Bu
(26)

S S NC

TCNQ

【化28】

TTF

BEDT-TTF

NC CN

TCNQ

問題は生じない。

[0112] [化27]

いずれも用いることができる。

【化29】

(Me)₂P

C₁₈TCNQ

【化30】

【化31】

$$\bigcap_{\mathbf{N}} \mathbf{N}_{\mathbf{C_4H_9}}^{\oplus} \mathbf{X}^{\Theta}$$

【0113】さらに導電体薄膜層の構成例として、有機 半導体にアクセプタやドナーをドープして暗導電性を持 たせる手法が好適である。有機半導体としては導電性高 分子などに代表されるような、π共役系を有する有機化 合物を用いればよい。導電性高分子の例としては、ポリ (エチレンジオキシチオフェン) (略称:PEDOT)、ポ リアニリン、ポリピロールのように実用化されている材 料の他、ポリフェニレン誘導体、ポリチオフェン誘導 体、ポリ(パラフェニレンビニレン)誘導体などがあ る。

【0114】また、アクセプタをドープする場合、有機 半導体としてはp型の材料を用いることが好ましい。p型 有機半導体の例は、上述の化学式(1)~(9)などが 挙げられる。この時、アクセプタとしては、FeCl、(II I)、AlCl,、AlBr,、AsF。やハロゲン化合物のようなルイ ス酸(強酸性のドーパント)を用いればよい(ルイス酸 はアクセプタとして作用できる)。

【0115】また、ドナーをドープする場合、有機半導 体としてはn型の材料を用いることが好ましい。n型有機 半導体の例は、上述の化学式(10)~(26)などが 挙げられる。この時、ドナーとしては、Li、K、Ca、Cs などに代表されるアルカリ金属やアルカリ土類金属のよ うなルイス塩基を用いればよい(ルイス塩基はドナーと して作用できる)。

【0116】さらに好ましい形態としては、以上で述べ 30 たいくつかの構成を組み合わせて導電体薄膜層とするこ ともできる。すなわち、例えば、上述の金属薄膜・金属 酸化物薄膜・化合物半導体薄膜のような無機薄膜の片側 あるいは両側に、p型有機半導体とn型有機半導体を混合 した薄膜、あるいは電荷移動錯体薄膜、あるいはドープ された導電性高分子薄膜、あるいはアクセプタがドープ されたp型有機半導体薄膜、あるいはドナーがドープさ れたn型有機半導体薄膜を形成した構造が好適である。 この時、無機薄膜の替わりに、電荷移動錯体薄膜を用い ることも有効である。

【0117】また特に、ドナーがドープされたn型有機 半導体薄膜と、アクセプタがドープされたp型有機半導 体薄膜とを積層させて導電体薄膜層とすることにより、 正孔および電子両方を効率よく機能性有機薄膜層に注入 できる構成になるため、非常に有効である。さらには、 p型有機半導体とn型有機半導体を混合した薄膜の片側 あるいは両側に、ドナーがドープされたn型有機半導体 薄膜、あるいはアクセプタがドープされたp型有機半導 体薄膜を積層させて導電体薄膜層とする手法も考えられ る。

TCNQ

【0118】なお、上述の導電体薄膜層の構成として挙 げている各種薄膜は全て、膜状に形成する必要はなく、 島状(アイランド状)に形成されたものでもよい。

【0119】上記のような導電体薄膜層を本発明に適用 することで、信頼性が高い上に歩留まりもよい有機半導 体素子を作製することができる。

【0120】例えば、本発明における有機薄膜層を、電 流を流すことで発光が得られる構成とすることで有機EL 素子が得られるが、本発明の有機EL素子は効率も向上さ せることができるため有効である。

【0121】その際の有機薄膜層(すなわち有機EL層) の構造としては、一般的に利用されている有機EL素子の 有機EL層の構造および構成材料を利用すればよい。具体 的には、非特許文献2で述べられているような正孔輸送 層と電子輸送層の積層構造や、高分子化合物を用いた単 層構造、三重項励起状態からの発光を利用した高効率素 子など、バリエーションは多岐にわたる。また、先に述 べたように、各有機EL層を異なる発光色として混色する ことにより、高効率で素子寿命の長い白色発光素子とす る、といったような応用も可能である。

【0122】有機EL素子の陽極に関しては、陽極から光 を取り出すのであれば、ITO (インジウム錫酸化物)やI 20(インジウム亜鉛酸化物)などの透明導電性無機化合 物がよく用いられる。金などの超薄膜も可能である。非 透明でよい場合(陰極側から光を取り出す場合)は、光 を透過しないものの仕事関数がある程度大きい金属・合 金や導電体を用いてもよく、W、Ti、TiNなどが挙げられ

【0123】有機EL素子の陰極は、通常仕事関数の小さ い金属あるいは合金が用いられ、アルカリ金属やアルカ リ土類金属、あるいは希土類金属が用いられ、それら金 属元素を含む合金なども利用される。例としては、Mg:A g合金、Al:Li合金、Ba、Ca、Yb、Erなどが利用できる。 また、陰極から光を取り出す場合は、これら金属・合金 の超薄膜を適用すればよい。

【0124】また、例えば、本発明における有機薄膜層 を、光を吸収することで起電力を生じる構成とすること で有機太陽電池が得られるが、本発明の有機太陽電池は 効率も向上させることができるため有効である。

【0125】その際の機能性有機薄膜層の構造として は、一般的に利用されている有機太陽電池の機能性有機 薄膜層の構造および構成材料を利用すればよい。具体的 には、非特許文献3で述べられているようなp型有機半 導体とn型有機半導体の積層構造などが挙げられる。

50 [0126]

40

29

【実施例】[実施例1]本実施例では、導電体薄膜層として電荷移動錯体を用いた本発明の有機EL素子を、具体的に例示する。その素子構造を図8に示す。

【0127】まず、陽極802であるIT0を100 nm程度成膜したガラス基板801に、正孔輸送材料であるN, N'ービス(3ーメチルフェニル)ーN, N'ージフェニルーベンジジン(略称:TPD)を50 nm蒸着し、正孔輸送層804aとする。次に、電子輸送性発光材料であるトリス(8ーキノリノラト)アルミニウム(略称:Alq)を50nm蒸着し、電子輸送層兼発光層805aとする。

【0128】このようにして、1番目の有機EL層810aを 形成したあと、導電体薄膜層806としてTTFとTCNQとを1: 1の比率になるよう共素着し、この層を10 nmとする。

【0129】その後、また正孔輸送層804bとしてTPDを50 nm蒸着し、その上に電子輸送層兼発光層805bとしてAlqを50 nm蒸着する。こうして、2番目の有機EL層810bが形成される。

【0130】最後に、陰極803としてMgとAgを原子比が10:1になるように共蒸着を行い、陰極803を150 nm成膜することで、本発明の有機EL素子が得られる。

【0131】[実施例2]本実施例では、有機EL層で用いる有機半導体と同じものを導電体薄膜層に含有させ、アクセプタおよびドナーをドープすることで導電性を持たせた本発明の有機EL素子を、具体的に例示する。その素子構造を図9に示す。

【0132】まず、陽極902であるIT0を100 nm程度成膜 したガラス基板901に、正孔輸送材料であるTPDを50 nm 蒸着し、正孔輸送層904aとする。次に、電子輸送性発光 材料であるAlqを50nm蒸着し、電子輸送層兼発光層905a とする。

【0133】このようにして、1番目の有機EL層910aを形成したあと、ドナーであるTTFが2mol %の比率になるようにAlqと共蒸着した層906を5 nm蒸着する。その後、アクセプタであるTCNQが2 mol %の比率になるようにTPDと共蒸着した層907を5nm蒸着することにより、導電体薄膜層911とする。

【0134】その後、また正孔輸送層904bとしてTPDを50 nm蒸着し、その上に電子輸送層兼発光層905bとしてAlqを50 nm蒸着する。こうして、2番目の有機EL層910bが形成される。

【0135】最後に、陰極903としてMgとAgを原子比が10:1になるように共蒸着を行い、陰極903を150 nm成膜することで、本発明の有機EL素子が得られる。この素子は、導電体薄膜層の構成材料として、有機EL層に用いている有機半導体をそのまま適用し、ドナーやアクセプタを混合するだけで作製できるため、非常に簡便で有効である。

【0136】[実施例3]本実施例では、有機EL層に電気発光性のポリマーを用い、導電体薄膜層を導電性ポリマーで形成するような、湿式法の有機EL素子を具体的に例 50

示する。素子構造を図10に示す。

【0137】まず、陽極1002であるITOを100 nm程度成膜したガラス基板1001に、スピンコートによりポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(略称:PEDOT/PSS)の混合水溶液を塗布し、水分を蒸発させることで、正孔注入層1004を30 nm成膜する。次に、ポリ(2ーメトキシー5ー(2'ーエチルーへキソキシ)ー1、4ーフェニレンピニレン)(略称:MEH-PPV)をスピンコートで100 nm成膜し、発光層1005aとする。

【0138】このようにして1番目の有機EL層1010aを形成したあと、導電体薄膜 Π 006として、 Π 007/PSSをスピンコートで Π 0 nm成膜する。

【0139】その後また、発光層1005bとして、MEH-PPV をスピンコートで100 nm成膜する。なお、導電体薄膜層 が正孔注入層と同じ材料であるため、この2番目の有機 EL層1010bは正孔注入層を形成する必要がない。したがって、もし3番目、4番目と有機EL層を積層していく場合も、非常に簡単な操作で、導電体薄膜層のPEDOT/PSS と発光層のMEH-PPVとを交互に重ねていくだけである。

【0140】最後に陰極としてCaを150 nm蒸着を行い、 その上にCaの酸化を防ぐためキャップとしてAlを150 nm 蒸着する。

【0141】[実施例4]本実施例では、導電体薄膜層として、p型有機半導体とn型有機半導体を混合したものを適用した、本発明の有機太陽電池を具体的に例示する。【0142】まず、透明電極であるITOを100 nm程度成膜したガラス基板に、p型の有機半導体であるCuPcを30 nn蒸着する。次に、n型の有機半導体であるPVを50 nn蒸着し、CuPcとPVを用いて有機半導体におけるp-n接合をつくる。これが1番目の機能性有機薄膜層となる。

【0143】その後、導電体薄膜層として、CuPcとPVが1:1の比率になるよう共蒸着し、10nm形成する。さらに、CuPcを30 nm蒸着し、その上にPVを50 nm蒸着することで、2番目の機能性有機薄膜層とする。

【0144】最後に電極としてAuを150 nm成膜する。このようにして構成された有機太陽電池は、有機化合物として最終的に二種類を用いるだけで本発明を実現できるため、非常に有効である。

40 [0145]

【発明の効果】本発明を実施することで、従来の超薄膜を用いることなく、より信頼性が高い上に歩留まりも高い有機半導体素子を提供することができる。また、特に有機半導体を用いたフォトエレクトロニクスデバイスにおいては、その効率も向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の基本的構成を示す図。

【図2】本発明の概念を示す図。

【図3】本発明の効果を示す図。

【図4】電流効率が向上する理論を示す図。

- 【図5】電流効率が向上する理論を示す図。
- 【図6】従来の有機EL素子を示す図。
- 【図7】本発明の有機EL素子を示す図。

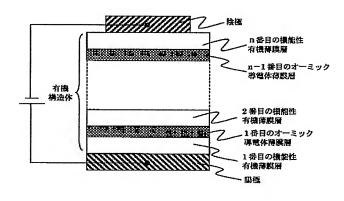
【図8】本発明の有機EL素子の具体例を示す図。

【図9】本発明の有機EL素子の具体例を示す図。

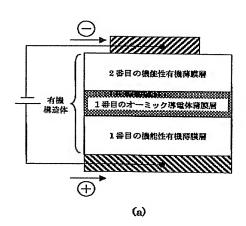
【図10】本発明の有機EL素子の具体例を示す図。

【図1】

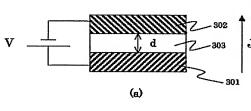
31

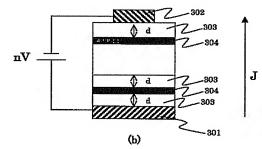


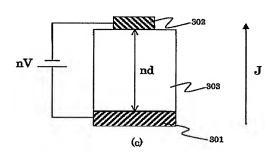
【図2】



[図3]



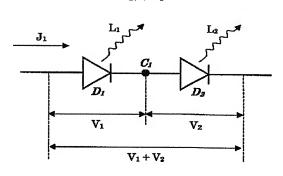




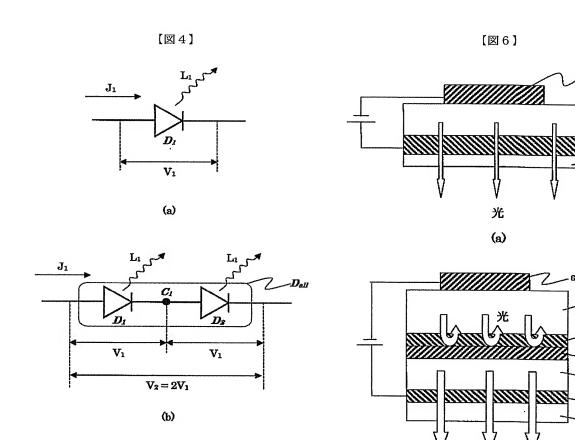
\$⊝ 2 番目の機能性有機薄膜層 有機 1番目のオーミック導電体等膜層 構造体 1 番目の機能性有機薄膜層

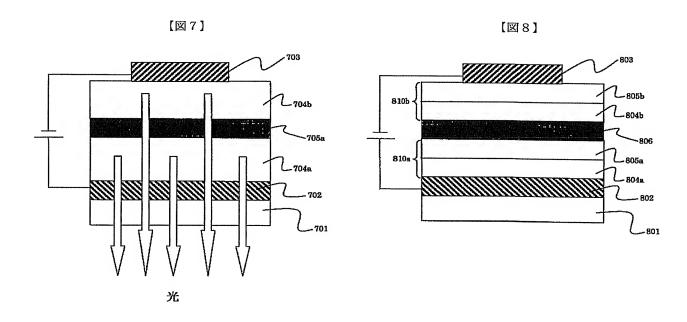
(b)

[図5]



光 (b)





1010ь

1010a

910b 905b 905b 904b 907 906 906a 904a 904a 902

【図9】

1003 1005b

[図10]

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I H O 1 L 29/28 テーマコード(参考)

D

-1005a

- 1001

H 0 5 B 33/22 33/26

-- 901

5F051 AA11 BA17 CB13 CB18 DA03 DA17 FA04 FA06

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 DA06 DB03 FA01

31/04